Die Isomeriefrage

in der Reihe der

asymetrischen Tolylammoniumsalze

nebst

neuen Beobachtungen über sterische Hinderung.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

einer

hohen naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von

Fritz Oberheide

aus Sorsum bei Weetzen.

Die Isomeriefrage

in der Reihe der

asymetrischen Tolylammoniumsalze

nebst

neuen Beobachtungen über sterische Hinderung.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

einer

hohen naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von

Fritz Oberheide

aus Sorsum bei Weetzen.

Hannover.

Druck der Vereinsbuchdruckerei zu Hannover,

eingetr. Genossenschaft m. beschr. Haftpflicht.

1903.

Von der Fakultät angenommen am 10. Mai 1902.

Dem Andenken meines Vaters

in Dankbarkeit gewidmet.

Nachstehende Untersuchungen wurden im chemischen Laboratorium der Universität Tübingen auf Veranlassung und unter Leitung des Herrn **Privatdocenten Dr. E. Wedekind** ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, auch an dieser Stelle Herrn **Privatdocenten Dr. E. Wedekind** für die vielfache Unterstützung bei Ausführung dieser Arbeit, sowie Herrn **Professor Dr. C. Bülow** für das meinen Studien entgegen gebrachte Interesse herzlichst zu danken.

Zu ganz besonderem Danke bin ich Herrn **Dr. A. Fock** für die Liebenswürdigkeit, die krystallographischen Daten zu liefern, verpflichtet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547024_0124

Theoretischer Teil.

Nachdem Hantzsch und Werner im Jahre 1890 durch ihre Arbeiten über die Isomerie der Benzaldoxime und Benzildioxime[1]) die stereochemischen Theorien über die Lagerung der Atome im Raume auf das dreiwertige Stickstoffatom ausgedehnt und bewiesen hatten, mangelte es lange an Thatsachenmaterial, diese Lehre auch für das pentavalente Stickstoffatom zu verwerten. Zwar hatten le Bel[2]) und darauf Schryver und Collie[3]) gefunden, dass Halogen- und Platinsalze von Ammoniumbasen, je nach der Grösse der am Stickstoff befindlichen organischen Radikale in einer oder in zwei Krystallformen isolirt werden konnten, die verschiedene Stabilität und den Übergang der labilen in die stabile Form erkennen liessen, doch fehlte noch immer der Nachweis, dass neben dieser krystallographischen, auch eine chemische Isomerie auftreten konnte. Da gelang es im Jahre 1899 Wedekind[4]),

[1]) B. 23, 11.

[2]) compt. reudus 112, 726 und 1398. le Bel erhielt das Trimethylisobutylammoniumchlorid und das Chloroplatinat in stark doppelbrechenden Nadeln als auch in Oktaedern, die in einander übergeführt werden konnten.

[3]) Sie stellten das Chloroplatinat des Diäthylmethylisoamylammoniumchlorids auf drei verschiedenen Wegen her, und zwar, indem

1) Jodmethyl an Diäthylisoamylamin,
2) Isoamyljodid an Diäthylmethylamin,
3) Äthyljodid an Äthylmethylisoamylamin

addiert wurde. Bei der Darstellung in der Wärme entstanden identische, rhombische Krystalle, beim Verdunsten der Lösungen im Vacuum dagegen, die nach 1 und 2 erhalten wurden, monokline, ausserordentlich labile Nadeln, nach 3 wurden überhaupt nur rhombische Krystalle erhalten.

[4]) Stereochemie des fünfwertigen Stickstoffs (Verlag von Veit & Co., Leipzig.)

das Benzyl-methyl-allyl-phenyl-ammoniumjodid durch Darstellung auf den drei verschiedenen möglichen Wegen — durch Addition von Methyljodid oder Allyljodid oder Benzyljodid an die entsprechenden Basen — in zwei stereoisomeren, physikalisch und krystallographisch verschiedenen, nicht in einander überführbaren Formen zu erhalten. Er zeigte ferner, dass durch Ersetzung des Benzylrestes durch den Äthylrest die Isomerie ausblieb und nur ein und dasselbe Produkt entstand. Aus dieser Thatsache folgerte er, dass die in letzterem Salz am Stickstoff befindlichen, verhältnismässig kleinen Radikale leicht ihre Plätze zu tauschen vermögen und infolge dessen nur die räumlich am meisten begünstigte Stellung einnehmen, während dagegen bei dem ersten Produkt die grösseren Radikale nicht in dem Grade dazu neigen, ihren Platz zu wechseln, und er kommt zu dem Schlusse: für die Existenz isomerer, asymetrischer Ammoniumsalze ist es notwendig, dass die am Stickstoff befindlichen Radikale eine gewisse Grösse besitzen, um nicht durch Platzwechsel etwa mögliche Unterschiede zu verwischen.

Es wurde mir nun von Herrn Dr. Wedekind die Aufgabe gestellt, zu untersuchen, ob auch bei anderen asymetrischen, speciell fettaromatischen Ammoniumsalzen diese Gesetzmässigkeit vorläge, oder ob sie nur allein für die Anilinreihe Gültigkeit besässe.

Als Ausgangsmaterial wählte ich zunächst das p-Toluidin. Dieses war insofern für die Versuche sehr geeignet, als es die Möglichkeit gewährte, bequem und sicher die als Zwischenprodukte herzustellenden Basen in vollständig reinem Zustande zu erhalten. Denn wie selbstverständlich bei den sekundären Aminen, konnte auch bei den tertiären Basen salpetrige Säure zur Reinigung verwendet werden, da eine Nitrosierung des Benzolkernes infolge der besetzten p-Stellung nicht eintreten konnte — eine derartige Reinigungsmethode ist natürlich in der Anilin- und o-Toluidinreihe nicht möglich. Man hatte also die Gewissheit, zur Herstellung der Ammoniumsalze chemisch reine Materialien anwenden zu können.

Was die Herstellung der sekundären Basen betrifft, so liess ich das betreffende Halogenalkyl auf das Kaliumsalz des Amids der primären Base einwirken, und zwar verwandte ich,

einer Anweisung von Amé Piktet[1]) folgend, das Formamid, da dieses die besten Ausbeuten lieferte. Durch Verseifung des Amids und durch Reinigung der frei gewordenen sekundären Base mit salpetriger Säure wurde sodann das sekundäre Amin rein erhalten.

Zunächst ging ich daran, das dem Phenyl-äthyl-methyl-allyl-ammoniumjodid

$$\begin{matrix} C_3H_5 - \\ J - \end{matrix} \Big\rangle N \begin{matrix} - C_6H_5 \\ - C_2H_5 \\ - CH_3 \end{matrix}$$

analoge p-Toluidin-derivat herzustellen, und zwar durch Addition von Allyljodid an Methyl-äthyl-p-toluidin.

$$C_3H_5J + \Big\rangle N \begin{matrix} - C_6H_4CH_3 \\ - C_2H_5 \\ - CH_3 \end{matrix}$$

Wie bei den Versuchen Wedekind's, entstand auch hier sofort ein durch ausgeschiedenes Jod braungefärbter Krystallkuchen. Ein Unterschied in den Reaktionsprodukten zeigte sich jedoch bei der Addition von Methyljodid an die entsprechenden Basen. Bei meinen Versuchen entstand nämlich ohne weiteres ein krystallinisches Produkt, das sich chemisch und krystallographisch als identisch mit dem durch Addition von Allyljodid an die betreffende Base erhaltenem Jodid erwies. Bei dem Anilinderivat wurde dagegen ein dicker, öliger Niederschlag erhalten, der erst nach dem Auswaschen mit Äther und durch Anreiben mit wenig kaltem Chloroform zur Krystallisation gebracht werden konnte: so behandelt, stimmte es dann auch mit dem auf dem ersten Wege erhaltenen Produkt in allen Punkten überein.

Betrachtet man nun, wie Wedekind es als denkbar annimmt, das ölige Produkt als die labile, isomere Form des Jodides, so wäre danach in der p-Toluidinreihe die Neigung, isomere zu liefern, wenn überhaupt, so doch entschieden geringer ausgesprochen, als in der Anilinreihe.

Das Verhalten nach dieser Richtung hin trat noch deutlicher bei den Reaktionsprodukten hervor, die statt des Äthylrestes das Benzylradikal enthalten. Das Benzyl-methyl-allyl-p-tolylammoniumjodid

[1]) B. 20, 3422.

$$\begin{array}{r}C_6H_5CH_2 - \\ J - \end{array} N \begin{array}{l} - C_6H_4CH_3 \\ - CH_3 \\ - C_3H_5 \end{array}$$

wurde auf allen drei möglichen Wegen hergestellt, nämlich durch Addition von

1) Allyljodid an Methyl-benzyl-p-toluidin

$$C_3H_5J + N \begin{array}{l} - C_6H_4CH_3 \\ - CH_3 \\ - CH_2C_6H_5 \end{array} \qquad \alpha\text{-Jodid;}$$

2) Methyljodid an Allyl-benzyl-p-toluidin

$$CH_3J + N \begin{array}{l} - C_6H_4CH_3 \\ - C_3H_5 \\ - CH_2C_6H_5 \end{array} \qquad \beta\text{-Jodid;}$$

3) Benzyljodid an Methyl-allyl-p-toluidin

$$C_6H_5CH_2J + N \begin{array}{l} - C_6H_4CH_3 \\ - C_3H_5 \\ - CH_3 \end{array} \qquad \gamma\text{-Jodid.}$$

Bei der Einwirkung von Allyljodid und Benzyljodid auf die entsprechenden Basen entstand in genauer Analogie mit den Produkten der Anilinreihe alsbald ein krystallinischer Kuchen, aus dem durch Umkrystallisieren aus Alkohol die Jodide rein erhalten wurden. Ein charakteristischer Unterschied in dem Verhalten der Addenden nach dem Zusammenmischen war dagegen bei der Addition von Methyljodid an die entsprechenden Basen zu konstatiren. Während sich nämlich in der Anilinreihe eine durchsichtige, zähflüssige Masse bildete, die nur sehr schwierig in krystallinischem Zustande erhalten werden konnte, war mein Reaktionsprodukt ein krystallinisches Gemenge, allerdings in geringerer Menge als auf den andern beiden Wegen.

Schliessen wir nun wieder, wie oben, von dem äusseren Verhalten auf etwaige Isomerie der Produkte, so musste das β-Jodid der Anilinreihe, vorausgesetzt, dass es sich nicht etwa bei der Krystallisation in die stabile, räumlich begünstigte Form umgelagert hatte, ein isomeres vorstellen und als solches andere Eigenschaften als die α- und γ-Jodide besitzen; die Salze der p-Toluidinreihe musste dagegen, da die Reaktionsrohprodukte, wenn nicht quantitativ, so doch qualitativ, dieselben waren, identisch sein. Die Untersuchung bestätigte

diese Vermutung. Bei den Anilinderivaten lag der Zersetzungspunkt des β-Jodides um 18° höher als die der α- und γ-Jodide, und ferner krystallisierte das β-Jodid wohl mit den beiden andern in demselben System, war aber in Hinsicht auf die Axenverhältnisse als auch auf das optische Verhalten von den α- und γ-Jodiden verschieden.

Bei den Produkten der p-Toluidinreihe dagegen lag eine Differenz der Zersetzungspunkte nicht vor, auch zeigte die krystallographische Untersuchung, dass die drei Jodide identisch waren. Sehr interessant ist es, dass man dieses Jodid auch in einer dimorphen Form erhalten kann. Aus Wasser umkrystallisiert, zeigte nämlich das γ-Jodid andere krystallographische Eigenschaften als das aus Alkohol gefallene, indem es nämlich bei Uebereinstimmung der Krystallsysteme andere Axen bezw. Winkelverhältnisse aufwies. Es erhellt hieraus, von welcher Wichtigkeit es ist, bei einer Vergleichung der krystallographischen Eigenschaften die Körper aus dem gleichen Lösungsmittel umzukrystallisieren.

Fragen wir uns nun nach dem Grunde dieser Verschiedenheit im Verhalten der Anilin- und p-Toluidinreihe, so kann vielleicht folgende Betrachtung zu einer Erklärung führen: Wenn sich ein Halogenalkyl an eine tertiäre Base so energisch addiert, dass ein krystallinisches Produkt entsteht, so ist das gewissermassen als ein Zeichen dafür anzusehen, dass verhältnismässig viel Platz zur Aufnahme der Radikale vorhanden ist. Ist aber genügend Raum um das Stickstoffatom vorhanden, so haben die Radikale auch genügend Bewegungsfreiheit, vermöge deren sie die räumlich am meisten begünstigte Stellung einnehmen. Dies kann natürlich nur unter der Voraussetzung gelten, dass das betreffende System überhaupt Neigung zum Krystallisieren hat.

Es erübrigt noch hervorzuheben, dass auch in krystallographischer Beziehung ein principieller Unterschied in den beiden Reihen zu bemerken war. Während nämlich die Jodide, Bromide und Chloride in der Anilinreihe isomorph [1])

[1]) Die Jodide, Bromide und Chloride in der α- und γ-Reihe sind vollständig isomorph, in der β-Reihe krystallisiert nur das Jodid anders, „das ein besonders eigentümliches Verhalten zeigte, indem es wahrscheinlich ausnahmslos Durchwachsungszwillinge eines andern Systems lieferte."

sind, war das p-tolyl-benzyl-methyl-allyl-ammoniumbromid nicht mit den entsprechenden Jodiden isomorph, sondern krystallisierte sogar in einem bei derartigen Ammoniumsalzen überhaupt noch nicht beobachteten, dem trigonalen System. Diese Verschiedenheit in den krystallographischen Eigenschaften liegt sogar bei den zuerst erwähnten Salzen, die statt des Benzylrestes den Äthylrest enthalten, vor. Jodid und Bromid des Methyl-aethyl-allyl-p-tolylammoniumhydroxyds sind krystallographisch total verschieden, während Jodid und Bromid des entsprechenden Anilinderivates, wie Herr Dr. Fock an Krystallen des zu diesem Zweck hergestellten Bromides nachwies, isomorph sind; wiederum ein merkwürdiger und schwer zu denkender Unterschied zwischen asymetrischen Salzen der Anilin- und p-Toluidinreihe. Da sich das p-Toluidin von dem Anilin nur durch den Mehrgehalt der Methylgruppe unterscheidet, und da beide in ihren Eigenschaften sonst völlig ähnlich sind, so ist diese Verschiedenheit in ihrem Verhalten nur der Methylgruppe zuzuschreiben, die dabei eine uns unbekannte Rolle spielt. Um nun auch bei andern Ammoniumsalzen der p-Toluidinreihe zu untersuchen, ob eine Isomerie der auf verschiedenen Wegen gewonnenen, chemisch zusammengesetzten Produkte ausblieb, wurde es versucht, das Benzyl-äthyl-allyl-p-tolylammoniumjodid

$$\begin{matrix} C_6H_5CH_2 - & & - C_6H_4CH_3 \\ & N & - C_2H_5 \\ J - & & - C_3H_5 \end{matrix}$$

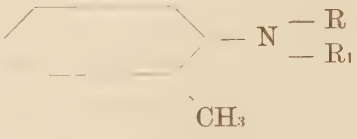
herzustellen. Allerdings boten die Versuche Wedekind's über die Raumerfüllung wenig Aussicht, dieses Jodid auf den drei möglichen Wegen zu erhalten. Thatsächlich gelang es auch nur, in Übereinstimmung mit den Ergebnissen Wedekinds durch Addition von Benzyljodid an die entsprechende Base zu einem krystallinischen Produkt zu kommen. Die Additionsprodukte von Jodmethyl und Jodallyl blieben dagegen ölig und konnten auf keine Weise zur Krystallisation gebracht werden. Nach Massgabe der äusseren Eigenschaften kann in diesem Falle wohl eine Isomerie für bestehend erachtet werden, doch konnte unter diesen Umständen der thatsächliche Nachweis hierfür nicht erbracht werden, da sich eben zwei Kombinationen zur weiteren Verarbeitung nicht eigneten.

Nach diesen Resultaten bot eine Untersuchung der entsprechenden Abkömmlinge der o-Toluidinreihe Interesse, um zu sehen, ob die para-Stellung der Methylgruppe das abnorme Verhalten der p-Tolylammonium-Salze bedingt, oder ob überhaupt die asymetrischen Toluidinsalze sich anders verhalten, wie die isomeren Salze der Anilinreihe. Ich versuchte daher, vom o-Toluidin ausgehend, das dem Benzyl-methyl-allyl-p-tolylammoniumjodid analoge Salz herzustellen. Bei derselben Molekulargrösse des Ausgangsmaterials und der einzuführenden Radikale stand zu erwarten, dass sich die Halogenalkyle mit derselben Energie wie in der p-Toluidinreihe an die tertiären Basen addieren würden. Es traten hier jedoch sehr bemerkenswerte Verschiedenheiten ein. Im Gegensatz zu den früheren Ergebnissen, addierten sich nämlich sowohl Benzyljodid wie Allyljodid nur sehr schwach, sodass auch nach längerem Stehen in beiden Fällen nur geringe ölige Niederschläge entstanden, die sich auch beim Erwärmen im Rohr nur wenig vermehrten und nicht zur Krystallisation gebracht werden konnten. Die Addition von Methyljodid an die die grossen Radikale Allyl- und Benzyl- enthaltende Base, war von vornherein als mindestens ebenso schwach vorauszusehen. Doch bildete sich schon in der Kälte ein den andern Produkten an Quantität kaum nachstehender Niederschlag, und beim Erhitzen im Rohr schieden sich sogar eine geringe Menge Krystalle ab, die aus Alkolhol durch Fällen mit Äther umkrystallisiert, bei 154° schmolzen, also etwa 10° höher als die analogen Produkte in der p-Toluidinreihe.

Eine Erklärung für diese unerwarteten Additionserscheinungen ist jedenfalls in der verschiedenen Konstitution des p- und o-Toluidins zu suchen: Bei der weiten räumlichen Entfernung des Methylrestes vom Stickstoffatom im p-Toluidin

übt dieser auf die Additionsfähigkeit des Stickstoffs keine deprimierende Wirkung aus, ja er scheint nach den Reaktionen, die weit heftiger als beim Anilin verliefen, zu schliessen, die Basicität des Amins noch zu erhöhen und dadurch die Additionsfähigkeit des Stickstoffs noch zu vergrössern. Im o-Toluidin

vermindert dagegen die Methylgruppe vermöge ihrer dem Stickstoff benachbarten Stellung



offenbar bedeutend den Raum um das Stickstoffatom und wirkt infolgedessen stark hindernd auf die Additionsbestrebungen der hinzukommenden Halogenalkyle. Diese Schwierigkeiten zeigen sich jedoch erst bei der Herstellung des quaternären Salzes, da nur die supplementären Valenzen des Stickstoffs durch die Nähe der Methylgruppe paralysiert werden. Die geschilderten Erscheinungen gehören in das neuerdings vielfach studierte Kapitel der sterischen Hinderung.

Was nun die Additionsprodukte selbst betrifft, so ist es wohl als bestimmt anzunehmen, dass hier zwei isomere Produkte vorliegen. Denn ganz abgesehen von den äusseren Eigenschaften, die nach den oben geäusserten Gesichtspunkten für eine Isomerie sprechen, weist auch der relativ hohe Schmelzpunkt (154°) des noch bräunlich gefärbten, vielleicht noch nicht ganz reinen, Methyl-jodidadditionsproduktes darauf hin, dass dieses Salz dem β-Jodid Wedekind's entspricht. Normalerweise hätte nämlich das o-Tolyl-Derivat niedriger als die entsprechenden p-Derivate (144–46°) schmelzen müssen, da die Basen der o-Toluidinreihe durchweg einen niedrigeren Siedepunkt als die vom p-Toluidin abgeleiteten Amine besitzen. Da nun aber auch das von Wedekind erhaltene β-Jodid (158—59°) einen um 18° höheren Schmelzpunkt als die α- und γ-Jodide (140–42°) besitzen, so ist man wohl berechtigt, das Methyljodidadditionsprodukt als stereoisomer mit den Allyl- und Benzyljodidadditionsprodukten zu betrachten. Immerhin sind dieses jedoch nur theoretische Schlussfolgerungen, die des Vorteils einer durch Thatsachen erwiesenen Behauptung entbehren. Andrerseits ist das isomere Allyl- und Benzyladditionsprodukt zwar nicht krystallisiert, hat aber die erforderliche Analysenreinheit. Jedenfalls erinnern die Verhältnisse in der o-Toluidinreihe mehr an das Anilin als an das p-Toluidin.

Nachdem es sich nun als unmöglich erwiesen hatte, zu weiteren Resultaten in der Toluidinreihe zu gelangen, unternahm ich es, die schon von Wedekind angefangenen Versuche in der Fettreihe fortzusetzen, nämlich das Isobutyl-benzyl-allyl-ammoniumbromid-essigsäuremethylestor

$$\begin{array}{r} CH_3\,COO \cdot CH_2 - \\ Br - \end{array} N \begin{array}{l} - C_4\,H_9 \\ - CH_2\,C_6\,H_5 \\ - C_3\,H_5 \end{array}$$

in stereoisomeren Formen herzustellen. Da die Benzylaminbasen eine ungleich stärkere Additionsfähigkeit als die Toluidinbasen besitzen, war dadurch eine grössere Variation in der Einführung der Radikale ermöglicht. Es konnte nämlich jetzt dieses Salz nicht wie früher auf nur drei, sondern auf vier Wegen hergestellt werden, nämlich durch Addition von

$$1)\quad Br\,CH_2\,COO\,CH_3 + C_6\,H_5\,CH_2\,N \begin{array}{l} - C_4\,H_9 \\ - C_3\,H_5 \end{array}$$

$$2)\quad Br\,C_3\,H_5 + C_6\,H_5\,CH_2\,N \begin{array}{l} - C_4\,H_9 \\ - CH_2\,COO\,CH_3 \end{array}$$

$$3)\quad Br\,C_4\,H_9 + C_6\,H_5\,CH_2\,N \begin{array}{l} - CH_2\,COO\,CH_3 \\ - C_3\,H_5 \end{array}$$

$$4)\quad Br\,CH_2\,C_6\,H_5 + C_4\,H_9\,N \begin{array}{l} - C_3\,H_5 \\ - CH_2\,COO\,CH_3 \end{array}$$

Es konnten nun bei Anwendung dieser Radikale vier isomere in dem Falle erwartet werden, dass die Radikale vermöge ihrer Grösse einen Platzwechsel nicht einzugehen vermögen. Die Addition von Allylbromid und Bromessigsäuremethylester an die betreffenden tertiären Basen schien auch schon zu zwei stereoisomeren geführt zu haben, doch konnte der genaue Nachweis hierfür noch nicht erbracht werden. Ich versuchte nun auf dem vierten der oben angegebenen Wege, auf welchem der Benzylrest zuletzt eingeführt wird, zu einem isomeren zu gelangen.

Zur Herstellung der erforderlichen sekundären Basen beabsichtigte ich, mich der von Hinsberg[1]) aufgefundenen und von Marckwald[2]) ergänzten Methode mit Hülfe von Benzolsulfochloriden zu bedienen. Danach reagiert das Benzolsulfo-

---

[1]) A. 265, 180.

[2]) 32, 562.

chlorid mit einer primären Base bei Anwesenheit von Kali folgendermassen:

$$C_6H_5SO_2Cl + H_2NR + KOH$$
$$= KCl + H_2O + C_6H_5SO_2N \begin{matrix} -H \\ -R \end{matrix}$$

Dieses primär substituierte Sulfomid setzt sich mit Halogenalkyl bei Gegenwart von Kali zu dem disubstituierten Amid um:

$$C_6H_5SO_2N \begin{matrix} -H \\ -R \end{matrix} + ClR_1 + KOH$$
$$= C_6H_5SO_2N \begin{matrix} -R_1 \\ -R \end{matrix} + KCl + H_2O$$

Mit Schwefelsäurechlorhydrin auf 130—150° erhitzt, wurde das Amid sodann in sekundäres Amin und Benzolsulfochlorid gespalten:

$$C_6H_5SO_2N \begin{matrix} -R_1 \\ -R \end{matrix} + SO_3HCl$$
$$= SO_3HN \begin{matrix} -R_1 \\ -R \end{matrix} + C_6H_5SO_2Cl$$

$$SO_3HN \begin{matrix} -R_1 \\ -R \end{matrix} + KOH$$
$$= SO_4HK + HN \begin{matrix} -R_1 \\ -R \end{matrix}$$

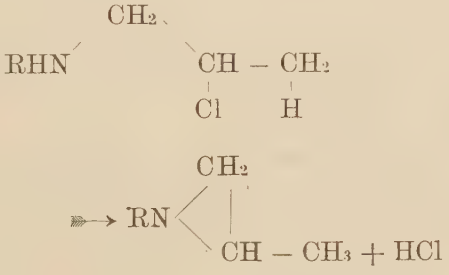
Diese Methode versagte jedoch infolge von Hindernissen sterischer Art gänzlich, als ich zwecks Herstellung von Isobutylallylamin Allyljodid auf p-Toluolsulfoisobutyamid einwirken liess: Bei der Aufarbeitung wurde nämlich das Isobutylamid unverändert wiedergewonnen. Zu denselben Resultaten gelangte ich, als ich die Agentien in absolut-alkoholischer Lösung, um eine hydrolytische Spaltung des Halogenalkyls zu vermeiden, nach Zugabe der berechneten Menge metallischen Kaliums zusammenbrachte. Es wurde dann weiter untersucht, ob sich vielleicht das p-Toluolsulfoisobutyl-äthylamid, das von Marckwald[1]) durch Addition von Isobutylbromid an Äthylsulfamid quantitativ erhalten wurde, durch Einwirkung von Bromäthyl auf Isobutylsulfamid erhalten liess. Es entstand ein öliges Produkt, dass eine Umsetzung vermuthen liess, da das von Marckwald erhaltene Isobutyl-äthyl-sulfamid ebenfalls ölig war. Das durch Spaltung mit Schwefelsäure-

[1]) B. 32, 560.

chlorhydrin erhaltene Chlorhydrat schmolz jedoch schon bei circa 160°, dem Schmelzpunkt des Isobutylamin-chlorhydrats, und eine sehr geringe Menge blieb selbst bei 260° noch fest. Da das Äthyl-isobutylamin-chlorhydrat bei 202° schmilzt, ist eine Umsetzung in dem gewünschten Sinne nicht eingetreten.

Das p-Toluolsulfoallyl-isobutylamid konnte nun aber durch Einwirkung von Isobutylbromid auf das Sulfallylamid in guter Ausbeute gewonnen werden. Es liegt hier also ein bemerkenswerter Fall vor, wo ein Körper, der auf zwei Wegen zugänglich sein sollte, nur auf einem Wege darstellbar ist. Offenbar wirkt der verzweigte Isobutylrest $CH_2 - CH \begin{matrix} -CH_3 \\ -CH_3 \end{matrix}$, wenn er sich schon am Stickstoff befindet, hindernd auf die Annäherung anderer Alkyle, findet aber selbst keine Schwierigkeiten, wenn er auf eine sekundäre Verbindung wie p-Toluolsulfoallylamid zur Einwirkung gebracht wird.

Die Spaltung dieses disubstituierten Amids mit Schwefelsäurechlorhydrin lieferte nur Spuren der Base. Nach einer gefälligen Privatmitteilung von Herrn Professor Marckwald zeigten auch bei ihm Versuche ein Versagen der Methode, wenn die im Amid vorhandenen Reste eine doppelte Bindung oder einen Benzolring enthielten. Es wurde deshalb zu der älteren Hinsberg'schen Spaltung mit Salzsäure im eingeschlossenen Rohr gegriffen. Diese schien glatt zu verlaufen. Das Chlorhydrat wurde nämlich in der berechneten Menge erhalten, doch hatte die über Kali destillierte Base einen Siedeintervall von 130°. Dass eine Veränderung der Base in dem Sinne vor sich gegangen sei, dass sich Salzsäure an die doppelte Bindung des Allylrestes addiert und dann in der Weise wieder abgespalten hätte, dass ein Derivat des Äthylenimins entstanden wäre:



scheint ausgeschlossen zu sein, da eine wässerige Lösung des Körpers mit Permanganatlösung unter sofortiger Entfärbung reagiert, was die Anwesenheit der doppelten Bindung bedingt. Dagegen scheint eine Polymerisation nach Art der ungesättigten Säuren unter Beibehaltung einer doppelten Bindung

$$R \cdot HN - CH_2 - CH \qquad CH_2 = CH - CH_2 - NHR$$

$$\Vert$$

$$CH_2$$

$$\rightarrow RHN - CH_2 - C - CH_2 - CH_2 - CH_2 - NHR$$

$$\Vert$$

$$CH_2$$

wahrscheinlicher zu sein, doch lieferte eine Chlorbestimmung auch hierfür keine befriedigenden Resultate.

Endlich sei erwähnt, dass noch einige Versuche gemacht wurden, Körper herzustellen, die entweder zwei asymetrische Stickstoffatome oder ein asymetrisches Stickstoff- und ein asymetrisches Kohlenstoffatom enthielten. Letztere Körper konnten erhalten werden, wenn man an eine asymetrische tertiäre Base Bromacetophenon addierte und dann die Ketogruppe des Phenacylrestes zur sekundären Alkoholgruppe reducierte:

$$\begin{matrix} R_1 - \\ R_2 - \\ R_3 - \end{matrix} \Big\rangle N \begin{matrix} - CH_2 - CO \cdot C_6H_5 \\ - Br \end{matrix}$$

$$\rightarrow \begin{matrix} R_1 - \\ R_2 - \\ R_3 - \end{matrix} \Big\rangle N \begin{matrix} - CH_2 - C \begin{matrix} H \\ OH \end{matrix} - C_6H_5 \\ - Br \end{matrix}$$

Dieses Produkt hätte dann ebenso wie ein Körper mit zwei asymetrischen Kohlenstoffatomen isomere liefern können. Die Reduktion mit Na · amalgam bewirkte lediglich eine Zersetzung der Ketoammoniumbase; eine Reduktion mit neutralen Reduktionsmitteln wurde unterlassen, da gleichzeitige, hier angestellte, dahingehende Versuche das Ausgangsmaterial unverändert zurücklieferten.

Es geht hieraus hervor, dass die doppelte Bindung des Kohlenstoffs mit dem Sauerstoff in der Carbonylgruppe durch die Gegenwart des basischen Restes gegen Umwandlung in den entsprechenden Alkohol geschützt wird. Eine ähnliche

Beständigkeit der doppelten Bindung zwischen zwei Kohlenstoffatomen gegen reducierende Mittel scheint ebenfalls auf die Anwesenheit des basischen Restes zurück zu führen zu sein, da nämlich der in Nitrosaminen befindliche Allylrest durch nascierenden Wasserstoff nicht angegriffen wird.

Zweiwertige asymetrische Ammoniumsalze mit fettaromatischen Radikalen herzustellen, ist, wie ich mich durch Versuche überzeugt habe, nicht möglich, da Äthylenjodid sich nicht an solche Basen addiert. Derartige Versuche sind auf starke, wie fette, oder Tetrahydrochinolinbasen beschränkt.

Zwei asymetrische Stickstoffatome direkt mit einander zu verketten, ist unmöglich[1]), da mindestens eine Valenz des pentavalenten Stickstoffatoms eine besondere Richtung beansprucht; diese ist entweder durch Halogen oder durch Hydroxyl besetzt, niemals aber durch einen Kohlenwasserstoffrest oder durch ein zweites fünfwertiges Stickstoffradikal.

Neben diesen Untersuchungen auf Stereoisomerie machte ich es mir noch zur Aufgabe, die gewonnenen asymetrischen Ammoniumsalze auf ihre Spaltung in die optischen Antipoden zu prüfen, wobei ich die Frage, die van't Hoff[2]) ehemals beim asymetrischen Kohlenstoffatom aufgestellt hat, auch hier zu beantworten suchte: Genügt jede Gruppendifferenz der am Stickstoff befindlichen Radikale, um Aktivität zu veranlassen, oder ist diese abhängig von der Grösse der Reste, etwa so, dass nur Körper, die in inaktiven stereoisomeren Formen existieren, zur Aktivität befähigt sind.

Was die Spaltungsmethoden angeht, so glaubte le Bel[3]) die Aktivierung des Methyl-äthyl-propyl-isobutyl-ammoniumchlorids mit Hülfe von Pilzkulturen erreicht zu haben, doch war die experimentelle Begründung und Beschreibung eine sehr dürftige, so dass sich Zweifel über die Zulänglichkeit der Versuche regten und eine Wiederholung derselben wünschenswert erscheinen liessen. Es haben dann auch W. Marckwald und A. v. Droste-Huelshoff[4]) feststellen können,

---

[1]) Stereochemie des Stickstoffs, pag 31.
[2]) van't Hoff: Lagerung der Atome im Raume, pag. 18.
[3]) compt. rend. 112, 725.
[4]) B. 32, 562.

dass an eine Aktivierung des reinen asymetrischen Chlorids mit Hülfe von Pilzen nicht zu denken ist. Dem gegenüber hält le Bel seine alten Angaben aufrecht.[1])

Dagegen gelang es Pope und Peachey mit Hilfe einer starken aktiven Säure, der Camphersulfosäure, die Zerlegung von Wedekind's α-Jodid, des Methyl-allyl-benzyl-phenyl-ammoniumjodids, durch fraktionierte Krystallisation in die optisch aktiven Camphersulfonate zu bewirken, und aus diesen mit Jodkaliumlösung die aktiven Jodide herzustellen. Trotzdem ich mich nun genau an die Angaben von Pope hielt, konnte ich weder das Äthyl-methyl-allyl-p-tolyl-ammoniumjodid noch das Benyl-methyl-allyl-p-tolyl-ammoniumjodid in die optisch aktiven Antipoden zerlegen. Diese Resultate dürfen aber um so weniger für eine Antwort auf die oben gestellte Frage verwertet werden, da es mir zunächst auch nicht gelang, das α-Jodid Wedekind's nach diesen Angaben zu aktivieren, sondern erst nach Zugabe einiger optisch aktiven Krystalle, die von Herrn Pope freundlichst zur Verfügung gestellt waren, zu der kalt gesättigten Lösung die Spaltung zu bewirken. Überhaupt scheinen neben einer sehr langsamen Krystallisation noch besondere Bedingungen für die Spaltung nothwendig zu sein, Bedingungen, die Pope z. B. bei der Aktivierung des asymetrischen Schwefels erst erfüllte, als er das inaktive Salz zum 40—50. Male umkrystallisierte. Wie leicht ausserdem das Racemat aus der Lösung ausfällt, geht daraus hervor, dass ich bei der Verdampfung einer geringen Menge Lösungsmittels, nachdem schon eine Portion aktives Salz aus der kalt gesättigten Lösung auskrystallisiert und abfiltriert war, wieder eine Fraktion inaktives Salz erhielt.

[1]) compt. rend. 129, 548. Seine Schlussfolgerung lautet: Il n'y a aucun doute que l'isomérie optique ainsi que l'isomérie chimique existent dans les dérivés du chlorure d'ammonium renferment autour de l'atome d'azote quatre radicaux differents et contenant dix atomes de carbone au moins.

Il est également établi, que ces deux sortes d'isoméries sont peu stabiles dans les dérivés moins riches en carbone. Ceci confirme les vues que j'ai déjà exposées, à savoir, que les radicaux permutent entre eux quand leur volume n'est plus suffisant pour qu'ils se calent réciproquement. Dans ce cas, les corps à petits radicaux se racémisent déjà à la temperature à laquelle on fait ordinairement ces cultures.

Im übrigen konnte ich bei dem aktiven Salz alle von Pope angegebenen Eigenschaften bestätigen, auch das beim asymetrischen Kohlenstoffatom öfter beobachtete, von Walden Autoracemisirung genannte Verhalten, dass sich nämlich die Drehung einer aktiven Jodidlösung in Chloroform beim Stehen am Licht verliert.

Experimenteller Teil.

Äthyl-methyl-allyl-p-tolyl-ammoniumjodid wurde hergestellt durch Addition von

1) C_3H_5J an $CH_3C_6H_4N\begin{matrix}C_2H_5\\CH_3\end{matrix}$

2) CH_3J an $CH_3C_6H_4N\begin{matrix}C_2H_5\\C_3H_5.\end{matrix}$

Äthyl-methyl-p-toluidin.

Äquimolekulare Mengen $CH_3C_6H_4NHC_2H_5$, das aus C_2H_5Br und $CH_3C_6H_4NH_2$ hergestellt war, werden gemischt, worauf sofort unter starker Erwärmung Reaktion eintritt: es bildet sich eine syrupöse, klare Flüssigkeit, die über Nacht fest wird, ohne Krystalle abzusetzen. Das gebildete jodwasserstoffsaure Salz wurde mit Kali zerlegt, die frei gewordene tertiäre Base mit Äther extrahiert, nach Abdestillieren des Äthers in Salzsäure gelöst und mit salpetriger Säure behandelt; die unveränderte sekundäre Base wird hierdurch in das sich abscheidende Nitrosamin verwandelt, während die tertiäre Base infolge der besetzten para-Stellung nicht angegriffen wird und in Lösung bleibt. Mit Natron freigemacht, ausgeäthert und destilliert, ging das Methyl-äthyl-p-toluidin bei 218—220° als hellgelbe Flüssigkeit über. An reinem Produkt erhält man eine der angewandten sekundären Base gleiche Menge.

Das Pikrat bildet schön gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 78°.

$S' = 0{,}1746\,g$; $v = 23{,}2\,ccm$; $B = 731$; $t = 15{,}8°$;

	gefunden	berechnet
N =	14,90 %	14,81 %

Das Äthyl-methyl-allyl-p-tolyl-ammoniumjodid
wurde hergestellt aus äquimolekularen Mengen Methyl-äthyl-p-toluidin und Allyljodid. Die Mischung wird sofort warm, färbt sich infolge Jodabscheidung braun und krystallisiert über Nacht. Das Rohprodukt ist in heissem Chloroform leicht löslich; aus der erkalteten Lösung krystallisiert das Produkt in braunen Nadeln Bei nochmaligem Umkrystallisieren lösen diese sich schwer und fallen weiss aus, das Jodid krystallisiert mit einem Molekül Chloroform. Der Schmelzpunkt, der zugleich Zersetzungspunkt ist, liegt bei 140—142 °.

S = 0,3726; v = 11,9; B = 737; t = 18,3 °;

gefunden	berechnet
N = 3,57 %;	3,21 %.

Äthyl-allyl-p-toluidin.

20 g $CH_3 C_6 H_4 NHC_2 H_5$ werden mit 17,9 g $C_3 H_5 Br$ zusammengegeben; die Reaktion tritt von selbst ein und wird durch Kühlen in kaltem Wasser gemässigt. Es entsteht ein steinharter Brei von Krystallen, aus dem mit Natron die Base frei gemacht wird. Um die nur langsam erfolgende Zersetzung zu beschleunigen, empfiehlt es sich, ein wenig Alkohol zuzusetzen Die mit salpetriger Säure gereinigte Base geht bei 238 ° als leicht gelbe Flüssigkeit über.

Das Pikrat bildet zitronengelbe Nadeln, die bei 111 ° schmelzen.

S = 0,1679; v = 20,7; t 17,4; B = 745;

gefunden	berechnet
N = 13,99 %;	13,86 %.

Äthyl-allyl-methyl-p-tolyl-ammoniumjodid.

Das Gemisch molekularer Mengen Äthyl-allyl-p-toluidin und Methyljodid erwärmt sich nicht; nach einigen Minuten tritt Trübung ein; darauf scheidet sich ein öliger, am Glase fest haftender Niederschlag ab, aus dem nach etwa 5 Stunden Krystalle an verschiedenen Stellen emporschiessen. Nach 8 Tagen ist alle Flüssigkeit in Krystalle übergegangen. Aus Chloroform erhält man das Jodid in weissen Nadeln, die mit einem Molekül Chloroform krystallisieren, vom Schmelzpunkt, bezw. Zersetzungspunkt, 140—142 °.

$S = 0{,}2791$; $v = 8{,}6$; $t = 17{,}4$; $B = 733$;

gefunden	berechnet
$N = 3{,}44\,\%$;	$3{,}21\,\%$.

Die Krystalle haben dieselben krystallographischen Eigenschaften, wie die auf dem ersten Wege erhaltenen.

Herr Dr. Fock hatte die Freundlichkeit, dieselben zu untersuchen. Aus verdünntem Alkohol unkrystallisiert, zeigen sie die folgenden Formen:

Krystallsystem: rhombisch.

$a : b : c = 0{,}8209 : 1 : 0{,}7549.$

Beobachtete Formen:

$m = \{110\}\ \infty P$; $c = \{001\}\ 0P$

und $r = \{101\}\ P\ \infty$

Die Krystalle sind meist prismatisch nach der Vertikalaxe, zum Teil auch wohl tafelförmig nach einer Fläche des Prismas und zeigen Dimensionen bis zu einem cm Der Dom $r = \{-101\}$ tritt nur selten und ungeordnet auf und wurde überdies immer nur mit einer Fläche beobachtet. Die Formen $m\ \{110\}$ und $c\ \{001\}$ erscheinen regelmässig mit gebrochenen Flächen und geben mehrfache Bilder.

	Beobachtet	Berechnet
$m : m = (110) : (\bar{1}10) =$	$78^0\ 46'$	
$c : r = (001) : (101) =$	$42^0\ 36'$	
$m : r = (110) : (101) =$	$58^0\ 2'$	$58^0\ 27'$

Spaltbarkeit vollkommen nach $c\ \{001\}$. Ebene in optischen Axen $= \{010\}$.

Erste Mittellinie = Axe c. $2E$ = cac 80^0 (nach Schätzung) Dispersion der Axen gering $g < v$.

Äthyl-methyl-allyl-p-tolyl-ammonium-nitrat.

Das Jodid wird in Alkohol gelöst und dazu eine konzentrierte Lösung der berechneten Mengen Silbernitrat gegeben. Von dem sofort ausfallenden Jodsilber wird abfiltriert und die alkoholische Lösung des Nitrats unter gelindem Erwärmen zur Trockene verdampft. Es resultiert ein leicht braun gefärbter krystallinischer Rückstand, der aus Chloroform umkrystallisiert wird. Das Nitrat bildet schön weisse Nadeln, die mit einem Molekül Chloroform krystallisieren. Schmelzpunkt $95-97^0$.

$S = 0{,}2678$; $v = 18$ ccm; $t = 7^0$; $B = 737$;

gefunden	berechnet
$N = 7{,}9\,\%$;	$7{,}54\,\%$.

Das Äthyl-methyl-allyl-p-tolyl-ammonium-bromid

wurde analog dem Jodid hergestellt. Die Reaktion ist heftig und wird durch Stellen in kaltes Wasser gemässigt; es bilden sich derbe Krystalle, die in Chloroform leicht löslich sind, aus dem sie auf Zusatz von Benzol wieder ausfallen.

Weisse Nadeln vom Schmelzpunkt 174°, die, gut getrocknet, titriert wurden.

$S = 0{,}8346$ g; 31,35 ccm $^1/_{10}$ norm. $AgNO_3$;

gefunden	berechnet
$Br = 30{,}0\,\%$;	$29{,}63\,\%$.

Krystallsystem: monoklin.

Messbare Krystalle konnten nicht erhalten werden.

Spaltung in die optisch aktiven Formen.

15,1 g Bromid und 19 g camphersulfosaures Silber werden in einem gleichen Gemisch von getrocknetem Essigester und Aceton unter Zusatz einiger Tropfen Wasser etwa 4 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt, das Bromsilber abfiltriert und das Lösungsmittel abdestillirt. Der Rückstand krystallisiert im Exsikkator zum Teil aus. Die Krystalle werden abfiltriert und aus Aceton umkrystallisiert; man erhält sie so schön weiss vom Schmelzpunkt 160—161°; sie sind sehr hygroskopisch

$S = 0{,}1321$: $CO_2 = 0{,}315$; $H_2O = 0{,}1016$;

gefunden	berechnet
$C = 65{,}14\,\%$;	$65{,}56\,\%$;
$H = 8{,}55\,\%$;	$8{,}3\,\%$.

Polarisation: 0,5586 g in wässriger Lösung drehen in einer 20 cm langen Röhre um 0,55°.

$[\alpha]_D = 12{,}31^0$; $M_D = 51{,}82^0$.

Da die Molekulardrehung der Camphersulfosäure 51,7° beträgt, ist keine Spaltung eingetreten.

Die Mutterlauge der abfiltrierten Krystalle wird nach weiterem Verdunsten des Lösungsmittels in Essigester heiss gelöst, es krystallisieren daraus weisse Krystalle vom Schmelzpunkt 160—161, die an der Luft zerfliessen.

$S = 0{,}0907$; $CO_2 = 0{,}2172$; $H_2O = 0{,}0693$;

gefunden	berechnet
C = 65,27 %	65,56 %
H = 8,49 %	8,3 %

Polarisation: 0,7004 g in wässriger Lösung drehen in 20 cm langer Röhre um 0,70°; t = 19°.

$[\alpha]_D = 12{,}49$; $M_D = 52{,}58°$

Auch nach Impfung mit optisch aktiven Krystallen von Benzyl-methyl-allyl-phenyl-ammonium-camphersulfonat, die von Herrn Pope freundlichst zur Verfügung gestellt waren, wurde kein anderes Resultat erzielt.

Zwecks Vergleichung der krystallographischen Eigenschaften mit dem Jodid Wedekind's wurde das

Äthyl-methyl-allyl-phenyl-ammonium-bromid

hergestellt und zwar durch Addition von

$C_3 H_5 Br$ an $C_6 H_5 \cdot N \cdot CH_3 \cdot C_2 H_5$

aus Chloroform durch vorsichtigen Zusatz von Benzol erhält man das Bromid in weissen, sehr hygroskopischen Krystallen vom Schmelzpunkt 140°. Im Exsikkator getrocknet, enthält das Bromid $^1/_2$ mol. Chloroform

$S = 0{,}2075$; 6,55 ccm $^1/_{10}$ norm. $AgNO_3$;

gefunden	berechnet
Br = 25,2 %	25,3 %

Bei 70° einige Zeit erhitzt, geht das Krystallchloroform weg:

$S = 0{,}0736$; 2,88 ccm $^1/_{10}$ norm. $AgNO_3$;

gefunden	berechnet
Br = 31,3 %	31,2 %

Herr Dr. Fock stellte fest, dass das Bromid mit dem entsprechenden Jodid[1]) isomorph ist.

Benzyl-äthyl-allyl-p-tolyl-ammonium-jodid.

Die Herstellung dieses Salzes war nur auf einem von den drei verschiedenen Wegen möglich, da die Addition des Alkyljodides an die betreffende tertiäre Base nur bei Einwirkung von Benzyljodid auf Äthyl-allyl-p-toluidin ein krystallinisches Produkt lieferte.

[1]) Wedekind: Stereochemie des Stickstoffs, pag. 56.

9,2 g $CH_3 C_6 H_4 N — C_2 H_5 C_3 H_5$ und 11,5 g $C_6 H_5 CH_2 J$ werden zusammengebracht; das Benzyljodid löst sich in der Base auf; das Gemisch bleibt kalt. Nach einiger Zeit tritt Trübung ein und nach mehreren Stunden beginnt sich ein Öl abzuscheiden, das schwer am Boden haftet. Am folgenden Tage schiessen aus dem unbeweglichen rotbraunen Öl kleine weisse Krystalle auf: nach 8 Tagen ist keine Flüssigkeit mehr vorhanden, doch ist die Masse noch feucht. Aus absolutem Alkohol umkrystallisiert, erhält man das Produkt in weissen Nadeln, die sich an der Luft schnell gelb färben und intensiv nach Benzyljodid riechen. Der Schmelzpunkt liegt bei 114 bis 116°.

$S = 0{,}4410$; $v = 15{,}6$; $t = 21{,}4$; $B = 737$;

gefunden	berechnet
N = 3,89 %;	3,56 %.

Eine Messung der Krystalle war nicht möglich, da die Flächen infolge Zersetzung und Braunfärbung bald blind wurden.

Das zwecks Spaltung in die optisch aktiven Formen hergestellte δ-camphersulfonat konnte nicht krystallinisch erhalten werden.

Äthyl-benzyl-p-toluidin.

17 g $CH_3 C_6 H_4 NHC_2 H_5$ + 27,4 g $C_6 H_5 CH_2 J$ werden gemischt. Nachdem sich das Benzyljodid unter grosser Wärmeabsorption gelöst hat, tritt starke Erwärmung ein; das Gemenge wird bald fest. Mit Natron freigemacht, ausgeäthert und im Vaccum fraktionirt, wird die Base als ein dickflüssiges gelbes Öl, das bei 26 mm Druck bei 226° übergeht, erhalten. Ausbeute 20 g.

Das Pikrat bildet grobe, gelbbraune Nadeln vom Schmelzpunkt 138°.

$S = 0{,}1623$; $v = 17{,}4$; $B = 741$; $t = 15°$;

gefunden	berechnet
N = 12,24 %;	12,33 %.

Mit Allyljodid zusammengebracht, bleibt das Gemisch kalt; nach mehreren Tagen hat sich ein geringer öliger Niederschlag gebildet, der selbst nach monatelangem Stehen, auch nicht beim Erwärmen im eingeschmolzenen Rohr, zur Krystallisation zu bringen ist.

Die Herstellung dieses Jodides auf dem dritten Wege, nämlich durch Addition von Äthyljodid an Allyl-benzyl-p-toluidin, ist bei der geringen Additionsfähigkeit von Jodäthyl an tertiäre Amine mit derartig grossen Radikalen von vornherein aussichtslos.

α-Benzyl-methyl-allyl-p-tolyl-ammonium-jodid

wurde durch Addition von Benzyljodid an Methyl-allyl-p-toluidin hergestellt Das hierzu erforderliche Methyl-p-toluidin wurde nach Hepp[1]) mit Hülfe von Form-p-toluid[2]), der berechneten Menge alkoholischen Kalis und Methyljodid erhalten. Die mit salpetriger Säure gereinigte Base wurde zu

Methyl-allyl-p-toluidin

weiter verarbeitet, und zwar durch Zusatz der berechneten Menge Allylbromid. Auf bekannte Weise frei gemacht und gereinigt, ging die tertiäre Base bei 230—232° als hellgelbe Flüssigkeit über.

S = 0,2037; v = 16,4; t = 17,5; B = 740;

gefunden	berechnet
N = 9,0 %;	8,7 %.

Das Pikrat bildet gelbbraune Nadeln, die bei 124° schmelzen.

S = 0,2271; v = 30,7; t = 26; B = 740;

gefunden	berechnet
N = 14,59 %;	14,36 %.

An die Base wurde sodann Benzyljodid addiert. Das Gemisch der Komponenten reagiert heftig und führt zu einer krystallinischen Masse, die aus absolutem Alkohol durch Fällen mit absolutem Äther umkrystallisiert wird.

Es ist empfehlenswerth, nach dem Fällen das Lösungsmittel sofort abzufiltrieren, da sich sonst die schön weissen Krystalle braun färben.

In heisser alkoholischer Lösung riecht das Jodid infolge Zersetzung in Benzyljodid und tertiäre Base stark nach dem abgespaltenen Halogenalkyl. Der Schmelzpunkt liegt bei 144—146°, kann aber durch schnelles oder langsames Erwärmen etwas verschoben werden.

[1]) B. 24, 2081.

[2]) nach Wallach B. 16, 145 hergestellt.

$S = 0{,}1640$; $CO_2 = 3434$; $H_2O = 0{,}091$;

	gefunden	berechnet
C =	57,13 %	56,99 %
H =	6,15 %	5,8 %

$S = 0{,}4136$; $v = 15{,}03$; $t = 22$; $B = 737{,}5$;

	gefunden	berechnet
N =	4,01 %	3,7 %

β-Methyl-allyl-benzyl-p-tolyl-ammoniumjodid

wurde aus Methyl-jodid und Allyl-benzyl-p-toluidin erhalten. Das hierzu erforderliche Allyl-p-toluidin wurde auf dieselbe Weise wie Methyl-p-toluidin mit Hülfe von Form-p-toluid hergestellt. Die mit salpetriger Säure gereinigte Base ging bei 232—234° über. Der Umstand, dass sie denselben Siedepunkt besitzt, wie Propyl-p-toluidin, liess vermuten, dass der Allylrest durch den nascierenden Wasserstoff in den Propylrest umgewandelt wäre. Jedoch liegt eine Verschiedenheit bei den Salzen der beiden Amine vor: das Chlorhydrat des Propyl-p-toluidins hat den Schmelzpunkt 151—152°, das des Allyl-p-toluidins dagegen schmilzt bei 131—132°. Ferner liegt der Schmelzpunkt des sauren Propyl-p-toluidin-oxalates bei 172 bis 173°, der des analogen Allyl-derivates bei 150—151°.

Das saure Oxalat bildet seidenglänzende Blättchen, es wurde erhalten, indem die berechnete Menge Base zu der alkoholischen Lösung der Oxalsäure gegeben wurde.

$S = 0{,}2026$; $CO_2 = 0{,}4499$; $H_2O = 0{,}1222$;

	gefunden	berechnet
C =	60,56 %	60,76 %
H =	6,71 %	6,33 %

Die Base wurde mit Benzyljodid zu Allyl-benzyl-p-toluidin weiter verarbeitet. Im Vacuum fraktioniert, ging die tertiäre Base unter 31 mm Druck bei 214—215° als gelbes Öl über.

$S = 0{,}2854$; $v = 15{,}4$; $t = 18{,}4$; $B = 730$;

	gefunden	berechnet
N =	5,98 %	5,91 %

Das Pikrat bildet zitronengelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 138°

$S = 0{,}1851$; $v = 20{,}7$; $B = 740$; $t = 23{,}2$;

	gefunden	berechnet
N =	12,25 %	12,02 %

20,3 g Allyl-benzyl-p-toluidin und 13 g Methyljodid werden gemischt. Die Addition geht langsam vor sich; es scheidet sich zuerst ein Öl ab, auf dem sich mit der Zeit Krystalle absetzen. Nach zwei monatlichem Stehen bestand das Produkt aus einem Gemisch von Krystallen und Öl. Zur Entfernung der unveränderten Base wurde mehrere Male mit Äther ausgezogen und der Niederschlag aus Alkohol-Äther umkrystallisiert. Der Schmelzpunkt stimmt genau mit dem auf dem ersten Wege erhaltenen Jodid überein.

$S = 0{,}0815$; 2,18 ccm $^1/_{10}$ norm $AgNO_3$;

gefunden	berechnet
J = 33,96 %;	33,51 %;

$S = 0{,}2102$; $v = 7{,}8$; $B = 724$; $t = 16$;

gefunden	berechnet
N = 4,1 %;	3,7 %.

Auch in krystallographischer Beziehung ist dieses Jodid mit dem α-Jodid, wie Herr Dr. Fock feststellen konnte, identisch.

γ-Allyl-methyl-benzyl-p-tolyl-ammoniumjodid

wurde aus Allyljodid und Methyl-benzyl-p-toluidin erhalten. Diese tertiäre Base, aus Methyl-p-toluidin und Benzyljodid hergestellt, ist bekannt; sie ging bei 49 mm Druck bei 218° über. Das Gemisch der Componenten zur Herstellung des Ammoniumsalzes reagiert heftig und war nach einigen Tagen zu einem krystallinischen Kuchen erstarrt. Aus Alkohol durch Fällen mit Äther gereinigt, besitzt das Produkt dieselben Eigenschaften wie die α- und β-Jodide.

$S = 0{,}401$; $v = 14{,}5$; $t = 20$; $B = 729$;

gefunden	berechnet
N = 3,96 %;	3,7 %.

Herr Dr. Fock war so freundlich, die α-, β- und γ-Jodide einer krystallographischen Vergleichung zu unterziehen; es zeigte sich, dass alle drei Jodide identisch waren.

Krystallsystem: triklin.

$a : b : c = 0{,}7686 : 1 : 0{,}8663$

$\alpha = 88^0\ 37'$

$\beta = 105^0\ 18^1/_2'$

$\gamma = 84^0\ 5'$

$A = 87^0\ 5'$
$B = 105^0\ 31'$
$C = 84^0\ 6'$.

Beobachtete Formen:

$a = \{100\}\ \infty P \infty$
$b = \{010\}\ \infty \breve{P} \infty$
$q = \{0\bar{1}1\}\ {}^1\breve{P}_1\ \infty$
$l = \{011\}\ {}_1P^1\ \infty$
$o = \{\bar{1}\bar{1}1\}\ P$ und $n\ \{1\bar{1}0\}\ \infty\ {}_1P^1$.

Die farblosen, etwas trüben Krystalle sind prismatisch nach der Vertikalaxe und bis zu 3 mm lang und $^3/_4$ mm dick. Von den angegebenen Endformen herrschen q $\{0\bar{1}1\}$ und o $\{\bar{1}\bar{1}1\}$ regelmässig vor, während l $\{011\}$ seltener erscheint. Die Fläche u $\{1\bar{1}0\}$ wurde nur an einem Individuum in ganz untergeordneter Ausdehnung beobachtet.

	Beobachtet	berechnet
$a : b = (100) : (0\bar{1}0) =$	$84^0\ 6'$	—
$a : q = (100) : (0\bar{1}1) =$	$74^0\ 40'$	—
$b : q = (0\bar{1}0) : (0\bar{1}1) =$	$48^0\ 18'$	—
$a : o = (\bar{1}00) : (\bar{1}\bar{1}1) =$	$58^0\ 55'$	—
$b : l = (010) : (011) =$	$51^0\ 42'$	—
$a : l = (100) : (011) =$	$82^0\ 3'$	$81^0\ 49'$
$b : o = (010) : (\bar{1}\bar{1}1) =$	$59^0\ 9'$	$59^0\ 6'$
$b : n = (0\bar{1}0) : (1\bar{1}0) =$	$49^0\ 58'$	$49^0\ 41'$

Spaltbarkeit vollkommen nach b $\{010\}$. Durch die Flächen a $\{100\}$ und b $\{010\}$ treten optische Axen nicht aus.

Interessant ist, dass das Jodid, wenn es nicht aus Alkohol, sondern aus Wasser umkrystallisiert wird, in einer dimorphen Form auftreten kann. Herr Dr. Fock stellte freundlichst bei dem aus Wasser gefallenen γ-Jodid folgendes fest:

Krystallsystem: triklin.

Beobachtete Formen:

$b = \{010\}$; $a = \{100\}$; $c = \{001\}$ und $m = \{110\}$.

Die farblosen Krystalle sind meist tafelförmig nach der Fläche b $\{010\}$ und etwa 2 mm lang bezw. breit und $^1/_3$ mm dick. Die Formen c $\{001\}$ und m $\{110\}$ waren nur recht unvollkommen messbar.

Beobachtet

a : b = (100) : (010) = 84° 45′

c : b = (001) : (010) = 71° 30′

c : a = (001) : (100) = circa 90°

a : m = (100) : (110) = circa 35′.

Auslöschungsrichtungen des Lichtes auf die Flächen a {100} und b {010} etwas verschieden, aber nur wenige Grade gegen die gemeinsame Kante geneigt.

Spaltbarkeit nicht beobachtet.

Das p-Tolyl-methyl-allyl-benzyl-ammonium-nitrat

wurde aus dem γ-Jodid und der berechneten Menge Silbernitrat auf die oben beschriebene Art gewonnen. Aus Aceton durch vorsichtigen Zusatz mit Äther umkrystallisiert, erhält man es in weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 134—36°.

S = 0,1833; v = 14,8; t = 16; B = 733;

gefunden	berechnet
N = 9,07 %;	8,92 %.

Das Nitrat des β-Ammoniumhydroxyds hatte denselben Schmelzpunkt; eine Analyse konnte aus Mangel an Substanz nicht gemacht werden.

Spaltung des Jodides in die optischen Antipoden

Das d-camphersulfosaure Salz wurde, wie oben, aus Jodid und d-camphersulfosaurem Silber in einem Gemisch von gleichen Teilen Essigester und Aceton hergestellt. Das inaktive Salz fällt noch bei Anwesenheit einer grossen Menge Lösungsmittel aus und konnte weder durch langsame fraktionierte Krystallisation noch durch Zusatz einiger optisch aktiven Krystalle von d-phenyl-methyl-allyl-benzyl-ammonium-d-camphersulfonat in die d- und l-Formen zerlegt werden. Das Racemat bildet weisse Flocken die bei 167—68° schmelzen.

S = 0,1564; CO_2 = 0,4006; H_2O = 0,115;

gefunden	berechnet
C = 69,82 %;	69,56 %;
H = 8,0 %;	7,66 %.

S = 0,3902; v = 10; t = 10,6; B = 733;

gefunden	berechnet
N = 2,95 %;	2,89 %.

Polarisation:

$S = 0{,}1278$; Röhre = 20 cm; $\alpha = 0{,}11°$; $[\alpha]_D = 10{,}7°$;
$M_D = 51{,}97°$.

Dagegen gelang es, die von Pope zuerst bewirkte Spaltung des Phenyl-methyl-allyl-benzyl-ammonium-d-camphersulfonates auf Zusatz einiger optisch aktiven Krystalle zu erreichen:

Das Rohprodukt des d-phenyl-methyl-allyl-benzyl-ammonium-d-camphersulfonates vom Schmelzpunkt 166° — rein schmilzt es bei 171—173° — zeigte eine Drehung von 202,68°; in reinem Zustande dreht es um 218,1° — in wässriger Lösung.

$S = 0{,}1968$; $\alpha = 0{,}68°$; $[\alpha]_D = 43{,}2°$; $[M]_D = 202{,}68°$.

Das mit Jodkalium daraus hergestellte Jodid zeigte die Drehung: $S = 0{,}1663$; $\alpha = 0{,}70$; $[\alpha]_D = 52{,}7$; Pope giebt für $[\alpha]_D$ 52,50 und 55,2° an. Nach dreistündigem Stehen in der Sonne betrug die Drehung der Chloroformlösung nur noch: $\alpha = 0{,}23°$; $[\alpha]_D = 17{,}3°$; nach weiterem dreitägigen Stehen in zerstreutem Sonnenlicht hatte sich die Drehung vollständig verloren. Die l-Form wurde wie bei Pope als ein nur schwer krystallisierbares Öl erhalten.

Das γ-allyl-benzyl-methyl-p-tolyl-ammonium-bromid

wurde aus Allylbromid und Methyl-benzyl-p-toluidin in schön weissen Nadeln gewonnen, die bei 146—147° schmelzen.

$S = 0{,}2399$; 7,2 ccm $^1/_{10}$ norm. $AgNO_3$

gefunden	berechnet
Br = 24,01 %	24,09 %

Herr Dr. Fock war so freundlich, die aus Wasser gezüchteten Krystalle zu untersuchen:

Krystallsystem: trigonal-trapezoedrisch

$a : c = 1 : 0{,}8302$.

Beobachtete Formen:

$m = \{10\bar{1}0\}$; $n = \{11\bar{2}0\}$ und $\tau = \{1\bar{5}41\}$.

Die glänzenden Krystalle sind etwa bis 2 mm lang und zeigen ohne Ausnahme Merkmale der Zwillingsbildung. Nach den bisherigen Beobachtungen scheinen stets ein rechtes und ein linkes Individuum symetrisch verbunden zu sein, ähnlich wie beim Quarz die Zwillinge nach dem sogenannten Brasi-

lianischen Gesetz: die beiden Trapezoeder ergänzen sich also zu einem Skalenoeder, von den beiden Prismen herrscht das trigonale n $\{11\bar{2}0\}$ regelmässig vor.

	Beobachtet	Berechnet
$\tau : m = (1\bar{5}41) : (\bar{1}010)$	$= 61^0\ 3'$	—
$\tau : n = (1\bar{5}41) : (11\bar{2}0)$	$= 56^0\ 2'$	$56^0\ 1'$
$\tau : m = (1\bar{5}41) : (10\bar{1}0)$	$= 75^0\ 55'$	$75^0\ 59^1/_2'$
$\tau : m = (1\bar{5}41) : (01\bar{1}0)$	$= 43^0\ 24'$	$43^0\ 26^1/_2,$
$\tau : n = (1\bar{5}41) : (11\bar{2}0)$	$= 45^0\ 29'$	$45^0\ 40^1/_2.$

Spaltbarkeit nicht beobachtet.

Die Krystalle[1]) sind krystallographisch sehr interessant.

Das o-tolyl-methyl-allyl-benzyl-ammoniumjodid

wurde nur durch Addition von Methyljodid an Allyl-benzyl-o-toluidin krystallinisch erhalten. Das hierzu erforderliche

Allyl-o-toluidin

wurde mit Hülfe von Form-o-toluid und durch Reinigung mit salpetriger Säure als hellgelbes Öl hergestellt, das bei 225—230° überging.

$S = 0{,}1070;\ v = 9{,}4;\ t = 16{,}6;\ B = 737;$

gefunden	berechnet
$N = 9{,}89\ \%;$	$9{,}53\ \%.$

Mit Benzyljodid zusammengebracht, reagiert die Base sehr heftig, so dass bald ein steinhartes, glasiges Produkt entsteht, aus dem, mit Natronlauge freigemacht, das

Allyl-benzyl-o-toluidin

als dickflüssiges, schwach gelb gefärbtes Öl gewonnen wurde. Die Base ging unter 27 mm Druck bei 180—83° über.

$S = 0{,}2064;\ v = 10{,}9;\ t = 20;\ B = 736{,}5;$

gefunden	berechnet
$N = 5{,}82\ \%;$	$5{,}91\ \%.$

Das Pikrat bildet zitronengelbe Nadeln, die bei 148—150° schmelzen.

[1]) Über die nähere optische und krystallographische Untersuchung beabsichtigt Herr Dr. Fock noch ausführlich in der Zeitschrift für Krystallographie zu berichten.

S = 0,1827; v = 20; t = 17,6; B = 734;

gefunden	berechnet
N = 12,23 %;	12,02 %.

Die Base bildet mit Methyljodid einen braun gefärbten, öligen Niederschlag, der beim Erwärmen auf 60° im eingeschmolzenen Rohr eine geringe Menge Krystalle lieferte. Aus absolutem Alkohol umkrystallisiert, schmolzen diese bei 154—155°. Eine Analyse konnte wegen Mangels an Material nicht gemacht werden; doch ist das Produkt quaternär, da mit Natronlauge keine Trübung zu bemerken war. Auch enthält der Körper die doppelte Bindung des Allylrestes, da Permanganatlösung durch die wässrige Lösung des Körpers sofort entfärbt wurde.

Das Jodid wurde auf dem zweiten Wege, nämlich durch Addition von Benzyljodid an Methyl-allyl-o-toluidin, nur als dickes Öl erhalten. Das als Ausgangsmaterial hergestellte

Methyl-o-toluidin

wurde mit Hülfe von Form-o-toluid gewonnen und mit salpetriger Säure gereinigt. Die schon bekannte Base wurde dann mit Allyljodid zu

Methyl-allyl-o-toluidin

weiter verarbeitet. Aus dem Reaktionsprodukt mit Natronlauge frei gemacht, ging die tertiäre Base bei 215—20° als leicht gelb gefärbtes Öl über.

S = 0,2683; v = 21,2; t = 16,8; B = 730;

gefunden	berechnet
N = 8,81 %;	8,7 %.

Das Pikrat bildet schöne zitronengelbe Nadeln, die bei 133—135° schmelzen.

S = 0,1112; v = 14,2; t = 17; B = 733;

gefunden	berechnet
N = 14,28 %;	14,36 %.

Das Gemisch der Base mit Benzyljodid bleibt kalt und addiert sich nur langsam zu einem geringen öligen Niederschlag, der allen Krystallisationsversuchen widerstand. Mit Äther mehrmals gewaschen, wurde er analysiert.

S = 0,5811; t = 7,8; v = 17,6; B = 736;

gefunden	berechnet
N = 3,54 %;	3,7 %.

Die wässerige Lösung des Körpers reagierte mit Permanganatlösung unter sofortiger Entfärbung.

Auch auf dem dritten Wege, durch Addition von Allyljodid an Methyl-benzyl-o-toluidin, entstand nur ein öliges Produkt.

Das Methyl-benzyl-o-toluidin

wurde durch fünfstündiges Erwärmen äquimolekularer Mengen von Methyl-o-toluidin und Benzylchlorid gewonnen. Das feste krystallinische Reaktionsprodukt wurde mehrmals mit Äther ausgezogen zwecks Entfernung der unveränderten Componenten, und die mit Natronlauge in Freiheit gesetzte tertiäre Base im Vakuum fraktioniert. Sie ging bei 13 mm Druck bei 167 ° über.

Das Pikrat bildet grobe, gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 127—128 °.

S = 0,2779; v = 31,3; t = 16; B = 730;

gefunden	berechnet
N = 12,6 %;	12,73 %.

Das Gemisch der Base mit Allyljodid scheidet sehr langsam einen öligen Niederschlag ab, der nicht krystallinisch erhalten werden konnte.

p-Tolyl-methyl-äthyl-phenacyl-ammonium-bromid.

Das Gemisch äquimolekularer Mengen Methyl-äthyl-p-toluidin und Bromacetophenon wird gelinde erwärmt, bis sich letzteres gelöst hat, und dann sich selbst überlassen. Nach zwei Tagen ist das Gemenge fest, ohne krystallinisch geworden zu sein, und wird durch Lösen in Alkohol und Fällen mit Äther zur Krystallisation gebracht. Es sind weisse, beständige Krystalle vom Schmelzpunkt 116—117 °.

S = 0,1493; v = 5,6; t = 15; B = 746;

gefunden	berechnet
N = 4,31 %;	4,02 %.

Das Phenyl-methyl-benzyl-phenacyl-ammonium-bromid

wird auf dieselbe Weise wie oben aus Methyl-benzyl-anilin und Phenacylbromid hergestellt. Das Reaktionsprodukt ist

ein fester Krystallkuchen, der aus Alkohol durch Zusatz von Äther rein in weissen, feinen Nadeln erhalten wird, die bei 148—150° schmelzen.

S = 0,4211; v = 13,4; t = 7; B = 733;

gefunden	berechnet
N = 3,65 %;	3,54 %.

Eine mit Natrium-Amalgam versuchte Reduktion dieses Körpers, um die Ketogruppe in die sekundäre Alkoholgruppe überzuführen, hatte nicht den gewünschten Erfolg, da das Ammoniumsalz zersetzt wurde. Es konnte frei gewordene Base nachgewiesen werden.

Die Addition von Äthylenjodid an tertiäre Basen der Toluidinreihe vollzog sich erst nach langem Erwärmen und führte zu öligen Produkten, die nicht zur Krystallisation gebracht werden konnten.

Das p-Toluolsulfoallylamid

wurde nach Marckwald[1]) aus p-Toluolsulfochlorid und Allylamin unter Zusatz verdünnter Natronlauge hergestellt. Ausbeute 88 %. Aus verdünntem Alkohol wurde das Produkt schön weiss vom Schmelzpunkt 64—65° erhalten.

S = 0,3732; v = 23,3; t = 20,4; B = 744;

gefunden	berechnet
N = 6,98 %;	6,64 %.

Hieraus wurde durch Erhitzen mit der berechneten Menge alkoholischen Kalis und Isobutylbromids auf 100° das

p-Toluolsulfo-allyl-isobuthyl-amid

gewonnen, Es setzten sich nur immer 70 % des p-toluolsulfoallylamids mit dem Alkyljodid um, da letzteres bei dem 48stündigen Erwärmen zum Teil zersetzt wurde. Das unveränderte primär substituierte Amid konnte wieder zurück gewonnen werden.

Die Spaltung des öligen Produktes mit Schwefelsäurechlorhydrin lieferte nur Spuren freier Base Wie schon erwähnt, ist das Versagen der Methode der doppelten Bindung im Allylrest zuzuschreiben.

---

[1]) B. 32, 562.

Nach der Hinsberg'schen Methode mit Salzsäure im eingeschmolzenen Rohr auf 130—150° erhitzt, wurde eine Spaltung erreicht; doch hatte die Base, die durch Destillation des Chlorhydrats über festes Kali gewonnen wurde, einen Siedeintervall von 100—230°. Die Base ist eine fast farblose, stark ammoniakalisch riechende Flüssigkeit. Das Chlorhydrat, das aus Alkohol umkrystallisiert schöne weisse, seidenglänzende Flocken bildet, die gegen 230° schmolzen, zeigte einen zu geringen Chlorgehalt.

S = 0,1921; 11,04 ccm $^1/_{10}$ norm. $AgNO_3$;

gefunden	berechnet
Cl = 20,4 %;	23,7 %.

Das p-Toluolsulfoisobutylamid

wurde aus seinen Componenten ebenso wie das Allylamid gewonnen. Ausbeute 65 % der Theorie. Es ist schwer löslich in verdünnter Natronlauge im Gegensatz zum Allylamid. Der Schmelzpunkt liegt bei 78°.

S = 0,2058; v = 11,9; t = 18,4; B = 737;

gefunden	berechnet
N = 6,41 %;	6,17 %.

Das Isobutylamid setzt sich weder in alkoholischer Kalilösung, noch in absolut alkoholischer Lösung unter Zusatz der berechneten Menge metallischen Natriums mit Benzylchlorid, Benzyljodid, Allyljodid, Allylbromid um; immer wurde das Ausgangsmaterial bis auf eine geringe Menge wieder gewonnen.

Mit Bromäthyl resultierte ein öliges Produkt, das, mit Schwefelsäurechlorhydrin gespalten, ein Chlorhydrat lieferte, dessen Schmelzpunkt bei 160° lag, dem Schmelzpunkt des salzsauren Isobutylamins. Einige wenige Krystalle blieben selbst bei 260° noch fest. Mit salpetriger Säure konnte kein Nitrosoprodukt nachgewiesen werden. Die weitere Untersuchung musste wegen Mangels an Material unterbleiben, doch scheint eine Umsetzung des Ausgangsmaterials in dem gewünschten Sinne nicht stattgefunden zu haben.

Inhalts-Verzeichnis.

Seite

Theoretischer Teil . . . . . 1—21

Experimenteller Teil.

Äthyl-methyl-allyl-p-tolyl-ammonium-jodid 23
Äthyl-methyl-allyl-p-tolyl-ammonium-nitrat 24
Äthyl-methyl-allyl-p-tolyl-ammonium-bromid 25
Spaltungsversuch dieses Bromides 25
Äthyl-methyl-allyl-phenyl-ammonium-bromid 26
Benzyl-äthyl-allyl-p-tolyl-ammonium-jodid 26
Benzyl-methyl-allyl-p-tolyl-ammonium-jodid 28
Benzyl-methyl-allyl-p-tolyl-ammonium-nitrat 32
Activierungsversuch dieses Jodides 32
Allyl-benzyl-methyl-p-tolyl-ammonium-bromid 33
o-tolyl-benzyl-methyl-allyl-ammonium-jodid 34
p-tolyl-methyl-äthyl-phenacyl-ammonium-bromid 36
Phenyl-methyl-benzyl-phenacyl-ammonium-bromid 36
p-toluolsulfo-allyl-amid 37
p-toluolsulfo-allyl-isobutyl-amid 37
p-toluolsulfo-isobutyl-amid 38

Druck der Vereinsbuchdruckerei zu Hannover.